

# 聚合钼邻巯基苯酚配合物的合成及性质

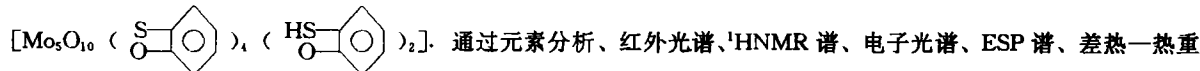
## Synthesis and Spectroscopic Properties of Polymolybdenum o-mercaptophenol Complex

王修建 梁宏 曾建强 翟应离\* 王秋莹\*  
Wang Xiujian Liang Hong Zeng Jianqiang Zhai Yingli Wang Qiuying

(广西师范大学化学系 桂林市三里店 541004)

(Department of chemistry, Guangxi Normal University, Sanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

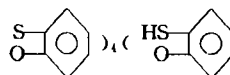
**摘要** 以  $(n-Bu_4N)_4 [Mo_8O_{26}]$  为原料, 邻巯基苯酚为配体, 在乙腈中合成了混合价聚合钼配合物  $(n-Bu_4N)_4 [Mo_5O_{10} ($



分析, 对此配合物进行了表征, 并提出可能结构。

**关键词** 聚合钼配合物, 钼硫键, 邻巯基苯酚

**Abstract** The polymolybdenum complex  $(n-Bu_4N)_4 [Mo_5O_{10} ($



was synthesized in acetonitrile with o-mercaptophenol as the ligand and  $(n-Bu_4N)_4 [Mo_8O_{26}]$  as the parent. The properties of the complex were characterized by elemental analysis, molar conductivity, electronic spectra, infrared spectra, <sup>1</sup>HNMR spectra and TG-DTA. The most possible structure was proposed on the basis of spectra data.

**Key words** polymolybdenum complex, molybdenum-sulfur bond, o-mercaptophenol

钼酶在人体内的生化及生理作用已备受重视<sup>[1]</sup>。为对钼酶的结构及生理功能有进一步的了解, 人们正从不同的途径和角度对酶进行研究, 但通过对聚合钼配合物的研究以便获得进行钼酶的结构模拟的有用信息尚少见报道。EXAFS 结果表明, 钼酶中一个单核钼中心至少有两个含硫配体 RS<sup>-1</sup> 连结在钼原子上<sup>[2]</sup>。邻巯基苯酚与许多过渡金属元素配位时具有多种配位形式<sup>[3]</sup>, 本文用它作为配体合成含钼硫键聚合钼配合物并研究了其结构和性质。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料及配体合成

$(n-Bu_4N)_4 [Mo_8O_{26}]$  按文献 [4] 合成, 邻巯基苯酚按文献 [5] 合成。

#### 1.2 配合物的合成

1.05 g  $(n-Bu_4N)_4 [Mo_8O_{26}]$  溶于 20 mL 乙腈中, 0.25 g o-HSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH 溶于含有稍过量三乙胺

的 5 mL 乙腈中, 两溶液混合回流搅拌 4 h 后, 减压浓缩至 5 mL 左右, 向浓缩液中加入 10 mL 处理过的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 再慢慢加适量无水乙醚使其分层, 放置 2~3 d 后, 有暗红色粉末生成, 过滤, 用无水乙醚洗涤, 真空干燥得产品。

#### 1.3 谱学测试仪器

Nicolet 170 SXFTIR 光谱仪, KBr 压片; Varian FT-80A 核磁共振仪, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> 作溶剂, TMC 作内标; 日本岛津 UV-240 分光光度计; 北京 PC-T<sub>2</sub> 型精密热天平; 西德 BRUKER 公司的 ESR 200D-SRC 型电子顺磁共振仪。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 配合物组成和特性

配合物元素分析结果 (计算值): N 2.575 (2.38%), C 50.99 (51.02%), H 7.13 (7.22%), 由此可推知配合物的组成为 C<sub>100</sub>H<sub>170</sub>Mo<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>S<sub>6</sub>, 该配合物易溶于甲醇、乙醇、乙腈、丙酮、二氯甲烷, 不溶于乙醚等极性小的溶剂。对空气、光、湿度较稳定, 对酸、碱敏感。在甲醇中, 以 10<sup>-3</sup> mol/L 测得其摩尔电导值为 390 s · cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>, 说明此配合物

1994-04-08 收稿。

1994-08-03 修回。

\* 兰州大学化学系 731000。

为 1:4 型电解质。

## 2.2 配合物红外光谱

配合物中 912, 865  $\text{cm}^{-1}$  为端基 Mo=O<sub>t</sub> 振动吸收峰; 746  $\text{cm}^{-1}$  (s) 为桥链 Mo-O<sub>b</sub> 伸缩振动吸收峰, 443, 431  $\text{cm}^{-1}$  为桥链 Mo-O<sub>b</sub> 的变形振动吸收峰, 这两组峰为桥链 Mo-O<sub>b</sub> 的特征吸收峰, 与文献 [6] 的数据基本吻合, 只是变形振动多了一个峰, 可能是配合物中有两类桥氧链。387, 366, 283  $\text{cm}^{-1}$  为 Mo-S 链振动吸收峰。此配合物的红外光谱与配合物 (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub> [Mo<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S)<sub>6</sub>] 的红外光谱基本相似<sup>[7]</sup>, 只是在 298  $\text{cm}^{-1}$  处的中强峰消失, 283  $\text{cm}^{-1}$  处的强峰变成弱峰。这两个配合物红外光谱的差异性与配合物 [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>As] [Nb (o-HSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 和 [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>As] [Nb (S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S)<sub>3</sub>] 的红外光谱差异性相似<sup>[8]</sup>, 原因在于前者配体中硫原子上的氢未完全解离。推测其结构如图 1。

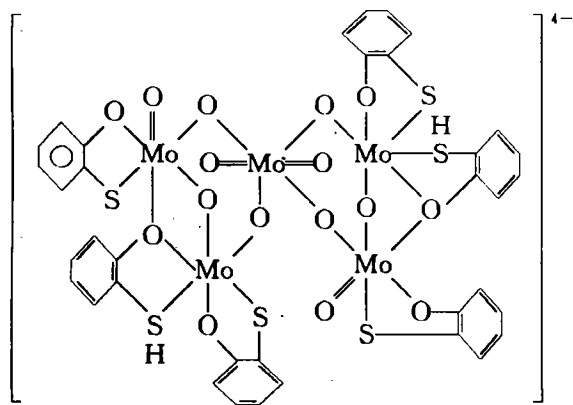


图 1 配合物阴离子结构

Fig. 1 The anion structure of polymer

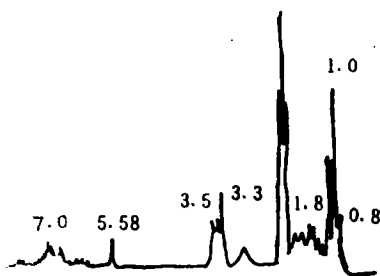


图 2 配合物的 <sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR of polymer

## 2.3 <sup>1</sup>H NMR 谱

<sup>1</sup>H NMR 谱示于图 2,  $\delta/10^{-6}$ : 7.5, 7.4, 7.0, 6.7 为苯环上的质子峰; 5.58 为配体中硫上未解离的氢的质子峰; 3.5, 3.4, 3.3 为阳离子上与氮相连的亚

甲基质子峰; 1.8, 1.5, 1.2, 1.0, 0.8 为阳离子中其它亚甲基和甲基质子峰。以上四组峰的质子峰积为 23.5:2:32.8:113, 这与所推定的配合物 (n-

Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub> [Mo<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (OS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OS)<sub>2</sub> (OSH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OS)<sub>4</sub>] 的质子比 24:2:32:112 基本符合。

## 2.4 顺磁共振谱

图 3 是以甲醇为溶剂, 测得此配合物 g = 1.94895。配合物中由于有 4 个钼的价电子轨道都为 4d<sup>1</sup>, 偶数个单电子使得配合物的顺磁性减弱, 因此 <sup>95</sup>Mo (V), <sup>97</sup>Mo (V) (I=5/2) 与 <sup>1</sup>H (I=1/2) 相互作用产生的 6 条双重峰强度很低, 未观察到, 只观察到 <sup>96</sup>Mo (V) (I=0) 与 <sup>1</sup>H (I=1/2) 相互作用产生的一条双重峰<sup>[9]</sup>。

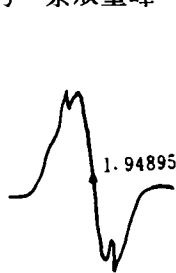


图 3 配合物的 ESP 谱图

Fig. 3 ESP of polymer



图 4 配合物的 UV 谱图

Fig. 4 UV of polymer

## 2.5 电子光谱

在室温下, 配合物于  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 甲醇溶液中测得其在 215nm, 275 nm 处有吸收峰 (图 4), 与配体 o-HSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH 的吸收峰相比发生紫移, 这可归因于配体与中心金属离子间的电荷迁移跃迁<sup>[8]</sup>。

## 2.6 差热-热重分析

以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参比物, 空气气氛, 升温速度为 10 $^{\circ}$ C/min, 走纸速度为 2 nm/min, 测得配合物在 150~563  $^{\circ}$ C 之间峰多且小 (图 5), 可看作抗衡离子和配合物的分步解体及其氧化燃烧, 563 $^{\circ}$ C 处有一非常强的放热峰, 是 Mo-S 键断裂及燃烧, 最终残留物为 MoO<sub>3</sub>。

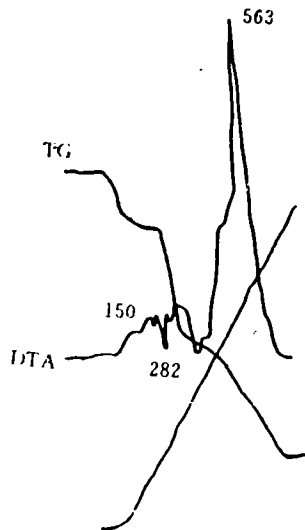


图 5 配合物的 TG-DTA 图

Fig. 5 TG-DTA of polymer

(下转第 33 页 Continue on page 33)

## 5 红外吸收光谱与差热分析

红外吸收光谱显示 3427、3350( $\text{cm}^{-1}$ )处有 OH 的伸缩振动吸收带,1810( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $\text{OH}^-$  的弯曲振动吸收带,1082、1027、992( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $(\text{PO}_4)^{3-}$   $\nu_3$  振动吸收带,831、800、770( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $\text{AsO}_4^{3-}$   $\nu_3$  吸收带,611、525( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $\text{PO}_4^{3-}$   $\nu_4$  吸收带,447( $\text{cm}^{-1}$ )处有  $(\text{AsO}_4)^{3-}$   $\nu_4$  吸收带(见图 1)。

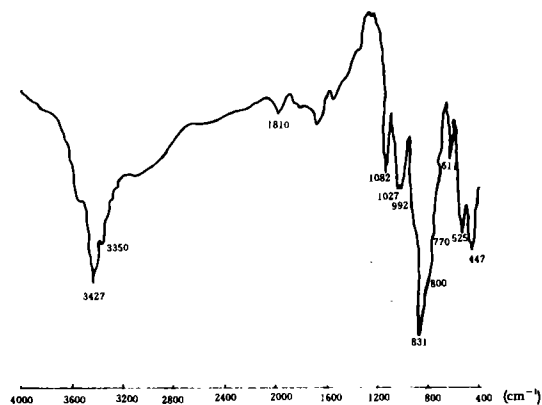


图 1 砷假孔雀石红外吸收光谱

Fig. 1 IR absorption spectra of Arsenopseudomalachite

差热分析结果显示 560 $^{\circ}\text{C}$ 处有  $\text{OH}^-$  释放的吸热谷,950 $^{\circ}\text{C}$ 和 980 $^{\circ}\text{C}$ 处各有一吸热谷是许多砷酸铜矿物共有的特征,热重分析结果显示 650 $^{\circ}\text{C}$ 左右失重

5.53%(见图 2)。

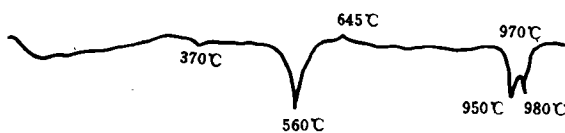


图 2 砷假孔雀石差热分析曲线

Fig. 2 DTA curves for Arsenopseudomalachite

## 6 讨论

墨绿砷铜石  $[\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4]$  与假孔雀石  $[\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4]$ , 除阴离子不同外, 化学分子式相近, 晶胞参数也相近。墨绿砷铜石为单斜晶系,  $a_0 = 17.61 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.81 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 4.60 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 92^{\circ}15'$ , 空间阵为  $\text{P}2_{1/c}$ 。假孔雀石为单斜晶系,  $a_0 = 17.08 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.75 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 4.47 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 91^{\circ}07'$ , 空间阵  $\text{P}2_{1/a}$ 。过去没有把它们当作类质同象系列联系起来。砷假孔雀石的发现, 把这两种矿物联系起来, 墨绿砷铜石、砷假孔雀石、假孔雀石成了类质同象系列, 砷假孔雀石的晶胞参数  $a_0 = 16.95 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.84 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 4.60 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 93^{\circ}$ , 其  $a_0$  值与假孔雀石相近, 而  $b_0$ 、 $c_0$  与墨绿砷铜石相似。从矿物分子式看  $\text{AsO}_4^{3-}$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  的比值接近 1:1, 是属该类质同象系列的中间成分的矿物。

(责任编辑:梁积全、唐铃弟、何启彬)

(上接第 29 页 Continue from page 29)

### 参考文献

- 1 Spiro T. G(Ed), Molybdenum Enzymes. New York Wiley, 1985:411~441.
- 2 Cramer S P, Wahl R, Rajagopalm K V. Molybdenum sites of sulfite oxidase and xanthine dehydrogenase a comparison by EXAFS. J Am Chem. Soc. 1981. 103:7721.
- 3 康北笙等. 邻巯基苯酚过度金属配合物研究和  $(\text{Et N})[\text{Mn}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{SSC}_6\text{H}_4\text{O})]$  的晶体结构. 中国科学(B辑), 1991, 1: 18.
- 4 Filowitz M et al.  $^{17}\text{O}$  Nuclear magnetic resonance spectroscopy of polyoxometalate. Sensitivity and Resolution. Inorg. chem. 1979, 18:93.
- 5 程应离, 王修建等. 二邻巯基苯酚-苯甲酰肼合钼(IV)酸

双三乙基铵三元固态配合物的合成及谱学特性. 高等学校化学学报, 1992, 10:1197.

- 6 Grace J. Chen J et al. Synthetic utility molybdenum-diaiene adducts preparation reactions and spectral properties of oxo-free and ( $^{18}\text{O}$ ) oxo-molybdenum complexes. Inorg. chem. 1985, 24:2327.
- 7 王修建等. 混合价多核钼邻巯基苯酚配合物的合成及表征. 广西师范大学学报, 1994, 2:43.
- 8 Joel L M et al. Complexes of the early transition metals with o-mercaptophenol and 1, 2-dihydroxybenzene. Canad. J chem. 1975, 53:572.
- 9 Julia A C, Edgar W H. et al, Oxomolybdenum (IV, V, VI) complexes: Structure reactivities and criteria of detection of binuclear (u-oxo) molybdenum (V) products in oxygen atom transfer. Inorg. chem. 1989, 28:2082.

(责任编辑:莫鼎新、唐铃弟、何启彬)